



PATENTE DE INVENCION

POLYIMIDES DIAMHYDRIDE + DIISOCYANATE.

32 8647

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIIMIDAS"

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21, rue Jean-Goujon, Paris 8e, Francia.

-----

La presente invención tiene por objeto poliimidas y su procedimiento de fabricación.

Se conocen ya varios procedimientos de fabricación de poliimidas tanto aromáticas como alifáticas. Todos presentan una característica común que es la de con

5.

328647

- 2 -



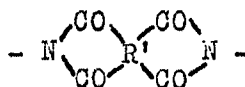
5. prender dos fases de fabricación muy distintas. Así, según unos, la primera fase consiste en hacer reaccionar una diamina, aromática por ejemplo, con un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico, tal como el anhídrido piro-mélico, en presencia de un disolvente polar orgánico, para obtener una poliamida ácida, y la segunda fase en transformar esta última en una poliimida aromática, por un tratamiento térmico o químico, eliminando el agua que se forme en el curso de este tratamiento.
10. Las poliamidas ácidas, solubles en los disolventes polares, pueden transformarse fácilmente en forma de objetos elaborados y transformados de este modo en poliimidadas, dado que los polipiromelitimidas aromáticas insolubles e infusibles son muy difíciles de configurar.
15. Según otros procedimientos, la primera fase consiste en hacer reaccionar una diamina alifática con un diéster de un ácido tetracarboxílico para obtener una sal, consistiendo la segunda fase en transformar este último en una poliimida alifática, por un tratamiento térmico eliminando el alcohol que se forma en el curso de este tratamiento.
20. La aplicación de los procedimientos conocidos no es posible más que con un dianhídrido muy puro que contenga muy poco del ácido correspondiente. Por otra parte, los dianhídridos que se encuentran en el comercio contienen generalmente una cantidad de ácido variable y superior a la que puede ser tolerada en estos procedimientos, de forma que es necesario purificarlos antes de poderlos utilizar, lo que es evidentemente un inconveniente.
- 25.
- 30.

328647



5. niente. Por otra parte, la necesidad de eliminar el agua o el alcohol formado en el curso de la formación del ciclo, inherente a los procesos conocidos, es otro inconveniente más. En efecto, la liberación del agua durante la formación del ciclo, crea el riesgo de degradar, por hidrólisis, al polímero ya formado.

La invención concierne a poliimididas que comportan, unidas por encadenamientos:



10. (donde R' representa un radical tetravalente que comprende por lo menos dos átomos de carbono y siendo un radical alifático sustituido o no, o un radical aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático sustituido o no, o un radical heterocíclico sustituido o no, que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales unidos directamente a por lo menos uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Y}}{\text{P}}}-$ ,  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Y}'}{\text{C}}}-$ ,  $-\text{NY}-\text{CO}-$
15.  $\text{X}-\text{CO}-\text{NY}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NY}-\text{X}-\text{NY}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{O}-$  y  $-\text{CO}-\text{NY}-\text{NY}-\text{CO}-$ ,
20. donde X es un radical divalente alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno o arileno, Y e Y' son radicales alcoholos, arilos o cicloalcoholos, radicales divalentes R que comprenden por lo menos dos átomos de carbono (siendo R un radical alifático sustituido o no, o un radical aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático sustituido o no, o un radical heterocíclico, sustituido o no que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialco-
- 25.
- 30.

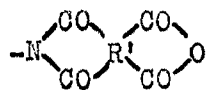
328647

- 4 -



hilenos, cicloalcoholenos, arilenos,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-\overset{O}{\underset{Y}{P}}-$ ,  $-\overset{Y}{\underset{Y'}{C}}-$ ,  $-NY-CO-X-CO-NY-$ ,  $-CO-NY-X-NY-CO-$ ,  $-CO-O-X-O-CO-$ ,  $-O-CO-X-CO-O-$ , y  $-CO-NY-NY-CO-$  donde X es un radical diva

5. lente alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno o arileno, estando Y e Y' definidos como arriba), estando saturadas las valencias que quedan libres de los radicales por los grupos  $-N=C=O$  y



15. La invención concierne también a poliimididas, tales como las definidas anteriormente, de peso molecular comprendido entre 1.000 y 10.000, en solución con disolventes polares.

20. La invención concierne igualmente a un procedimiento que permite obtener poliimididas tanto con dianhídridos puros como con una mezcla de dianhídridos y de ácidos correspondientes e incluso con ácidos puros.

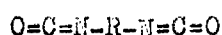
25. Por otra parte, cuando se utilizan dianhídridos puros o una mezcla de éstos y de los ácidos correspondientes, las poliimididas se obtienen en una sola fase, es decir por medio de una sola reacción de las sustancias de partida,

30. siendo esta reacción irreversible y conduciendo directamente a la formación de poliimididas. Por otra parte, la formación del ciclo y la polimerización simultáneas están acompañadas por la formación de dióxido de carbono, siendo un producto muy volátil que no puede degradar el polímero formado, y por una pequeña cantidad de agua, propor-



cional a la cantidad de ácido contenido en el dianhídrido. El procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar, en la relación molar 1:1, por lo menos un diisocianato correspondiente a la fórmula general:

5.



en el cual R tiene el significado anteriormente indicado, con por lo menos un compuesto carbonilado capaz de proporcionar dos diimidias internas, que contengan dos pares de grupos carbonilos, estando cada uno de estos grupos unido, por una parte, a un átomo de carbono de un mismo radical tetravalente, y por otra parte, a un átomo de oxígeno, estando los grupos carbonilos que pertenecen a un mismo par separados por tres átomos de carbono como máximo.

10.

15.

En lo concerniente a los diisocianatos correspondientes a la fórmula general arriba indicada, se utilizarán con preferencia los diisocianatos siguientes:

20.

di(p-isocianato fenil)-2,2 propano

di(p-isocianato fenil)metano

di(p-isocianato)bifenilo

di(p-isocianato fenil)sulfuro

di(p-isocianato fenil)sulfona

25.

di(p-isocianato fenil)éter

di(p-isocianato fenil)-1,1 ciclohexano

óxido de metilo y de bis(m-isocianato fenil)-fosfina

diisocianato-1,5 naftaleno

30.

m-fenilen-diisocianato



328647

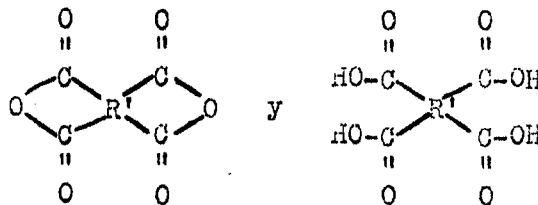
- toluiden-diisocianato
- dimetil-3,3' diisocianato-4,4' bifenilo
- dimetoxi-3,3' diisocianato-4,4' bifenilo
- m-xililen-diisocianato
- 5. p-xililen-diisocianato
- diisocianato-4,4' dicitclohexilmetano
- hexameten-diisocianato
- dodecameten-diisocianato
- diisocianato-2,11 dodecano
- 10. di(p-fenileno-isocianato-oxadiazol-1,3,4)-1,4 benceno
- di(m-isocianato-fenil) oxadiazol-1,3,4"
- di(p-isocianato-fenil) oxadiazol-1,3,4
- di(m-isocianato-fenil) fenil-4 triazol-1,2,4
- 15. di(p-isocianato fenil-4 triazol-2 il)-1,3 m-fenil
- (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5 bencimidazol
- (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5 benzoxazol
- (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-6 benzotiazol
- 20. di(isocianato fenil-2 bencimidazol-6-il)-2,5 oxadiazol-1,3,4
- di(p-isocianato fenil-2 bencimidazol-6-il)
- di(p-isocianato fenil-2 benzoxazol-6-il)

25. Como compuestos carbonilados, se utilizarán con preferencia los dianhídridos de ácido tetracarboxílico, ácidos tetracarboxílicos o una mezcla de un dianhídrido y del ácido correspondiente, respectivamente, en las fórmulas generales:

328647



- 7 -



Como dianhídridos se utilizarán con preferencia, los siguientes:

- dianhídrido piromélico
10. dianhídrido naftalen-tetracarboxílico-2,3,6,7  
dianhídrido difenil-tetracarboxílico-3,3',4,4'  
dianhídrido naftaleno-tetracarboxílico-1,4,5,8  
dianhídrido naftaleno-tetracarboxílico-1,2,5,6  
dianhídrido de bis(dicarboxi-3,4 fenil) sulfona
15. dianhídrido perilen-tetracarboxílico-3,4,9,10  
dianhídrido de bis(dicarboxi-3,4 fenil)éter  
dianhídrido etilen-tetracarboxílico  
dianhídrido ciclopentadienil-tetracarboxílico  
dianhídrido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,3',4'
20. dianhídrido de bis(dicarboxi-3',4'fenil)-2,5 oxa-  
diazol-1,3,4  
dianhídrido de bis(dicarboxi-3',4'fenil-oxadiazol-  
1,3,4)-1,4 benceno  
dianhídrido de (dicarboxi-3',4' fenil)-2 dicarboxi-
25. 5,6 bencimidazol  
dianhídrido de (dicarboxi-3',4'fenil)-2 dicarboxi-  
5,6 benzoxazol  
dianhídrido de (dicarboxi-3',4'fenil)-2 dicarboxi-
30. 5,6 benzotiazol

328647

- 8 -



dianhídrido de bis (dicarboxi-3',4' difenil-éster)  
-2,5 oxadiazol-1,3,4

5. Por lo que concierne a los ácidos tetra-carboxílicos, se utilizarán preferentemente los ácidos correspondientes a los anhídridos arriba indicados. Contrariamente a lo que se podría creer, no es más que un solo mol de disocianato el que reacciona con un mol de ácido, con liberación de agua y de dióxido de carbono, formando ciclos imidas. En una mezcla de dianhídrido y de ácido se utilizará el ácido correspondiente al dianhídrido utilizado.

10. La reacción puede ser efectuada en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico inerte, a una temperatura comprendida entre 50 y 350°C., según los productos de partida utilizados y el peso molecular que se desee obtener.

15. En el primer caso, es decir en ausencia de un disolvente, una mezcla de las sustancias de partida se calienta en un recipiente, a presión normal, durante el tiempo necesario para obtener la poliimida en forma de un producto sólido. La reacción puede ser efectuada igualmente en un molde bajo una presión superior a la presión normal, lo que permite obtener la poliimida en forma de un cuerpo sólido que tenga una estructura más o menos homogénea.

20. En el segundo caso, es decir en presencia de un disolvente, las sustancias de partida se disuelven en un disolvente inerte, después la solución obtenida es llevada a la temperatura deseada, directamente o progresivamente, bajo presión normal o bajo un vacío
- 25.
- 30.



adecuado, según que se desee obtener la poliimida en forma de polvo, por precipitación, o en forma de una película, por evaporación del disolvente.

5. Es de notar que en este caso es posible, haciendo reaccionar los productos de partida a una temperatura inferior a 80°C. y durante un tiempo determinado, el obtener poliimidadas en agrupamientos terminales isocianatos de bajo peso molecular, entre 1.000 y 10.000, presentándose en forma de una disolución, en los disolventes orgánicos polares, tales como la N,N-dimetilacetamida, la N-metil-2 pirrolidona y el dimetilsulfoxido, lo que constituye una gran ventaja sobre todo cuando se trata de polímeros aromáticos. En efecto, las poliimidadas aromáticas de peso molecular elevado no son solubles, lo que lleva a un perjuicio a su utilización en ciertos campos de aplicación.

10. Otra ventaja de estos polímeros de bajo peso molecular reside en el hecho de que, gracias a sus grupos terminales reactivos, pueden ser transformadas en poliimidadas de peso molecular elevado por simple calentamiento a una temperatura superior a 100°C. durante un tiempo determinado.

15. Es de notar que estas poliimidadas de bajo peso molecular, tienen una buena estabilidad a pesar de la presencia de grupos terminales reactivos. Esta estabilidad puede aún ser aumentada bloqueando de modo continuo los grupos isocianatos por acción de un reactivo, tal como la caprolactama.

20. En lo que concierne a los disolventes, se utilizarán, preferentemente la N,N-dimetilacetamida, la

25.  
30.

328647

- 10 -



5. N,N-dimetilformamida, la N-metil-2 pirrolidona, y el di-dimetilsulfoxido. Se puede utilizar igualmente una mezcla de estos disolventes o una mezcla de estos disolventes y otros disolventes inertes tales como el xileno, la acetona y el dimetiléter de di- o trietilen-glicol.

La invención está ilustrada por los ejemplos siguientes:

E J E M P L O 1

10. Se calienta una solución de 1'63 gr. de hexameten-diiisocianato y 2'18 gr. de dianhídrido piromélico en 50 c.c. de N,N-dimetilacetamida a 160°C. durante 4 horas. Se obtiene por precipitación un polvo amarillo que se tuesta a 380°C., que funde descomponiéndose a 480°C. y cuya  $\eta_{inh}(m\text{-cresol})=0'88$

15. E J E M P L O 2

20. Se calienta una mezcla compuesta por 25 gr. de di(p-isocianato fenil) metano y 21'8 gr. de dianhídrido de piromélico, a 160°C. durante 2 horas. Se obtiene un producto granulado amarillo, insoluble en los disolventes orgánicos, que se tuesta a 460°C., se descompone a 490°C. y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'43$

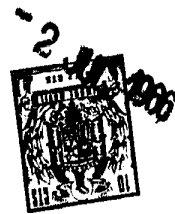
E J E M P L O 3

25. Se calienta una disolución de 1 gr. de di(p-isocianato fenil) éter y 0'865 gr. de anhídrido piromélico en 5 cc. de N,N-dimetilacetamida, a 160°C. durante 14 horas. Se obtiene, por precipitación, un polvo amarillio insoluble en los disolventes orgánicos, que se tuesta a 470°C., se descompone a 490°C. y cuya

$$\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'57$$

328647

- 11 -



E J E M P L O 4

5. Se calienta una solución de 1 gr. de toluilen - diisocianato y 1'25 gr. de dianhídrido piromélico en 10 c.c. de N,N-dimetilacetamida, a 80°C. durante 1 hora. Se obtiene, por precipitación, un polvo amarillo, que se tuesta a 420°C., se descompone a 450°C. y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'33$

E J E M P L O 5

10. Se calienta una solución de 1 gr. de (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5 benzoxazol y 0'788 gr. de dianhídrido piromélico en 10 c.c. de dimetilacetamida a 160°C. durante 1 hora. Se obtiene, por precipitación, un polvo amarillo que se descompone a 480°C. y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'27$

15. E J E M P L O 6

20. Se calienta una solución de 1 gr. de (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5-benzoxazol y 1'307 gr. de dianhídrido de bis(dicarboxi-3',4' fenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4 en 15 c.c. de N,N-dimetilacetamida a 150°C. durante 2 horas. Se obtiene, por precipitación, un polvo oscuro que se descompone a 490°C. y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'29$

E J E M P L O 7

25. Se calienta una solución de 1 gr. de di(p-isocianato fenil) éter y 1'438 gr. de dianhídrido de bis(dicarboxi-3',4' fenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4 en 10 c.c. de N,N-dimetilacetamida a 160°C. durante 1 hora. Se obtiene, por precipitación, un polvo amarillo que se descompone a 480°C. y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'37$

328647

- 12 -



E J E M P L O 8

5. Se disuelven 3 gr. de di(p-isocianato fenil) éter y 2'595 gr. de dianhídrido piromélico en 45 c.c. de N,N-dimetilacetamida y se calienta a 70°C. durante 2 ó 3 minutos para conseguir una mezcla homogénea. Se vierte a continuación esta solución en un recipiente de fondo plano de 22'5 x 17'5 cm., que se coloca en un horno calentado a 50°C. Después de 100 minutos, se obtiene un polímero de bajo peso molecular (alrededor de 5.000) en solución ( $\eta = 2$  Po) que contiene grupos terminales isocianatos y anhídridos identificables por medio de la espectrografía I.R. Este producto puede ser conservado y utilizado a continuación por ejemplo como barniz.

E J E M P L O 9

15. Se vierte el polímero en solución obtenido según el ejemplo 8 en 200 c.c. de benceno: Se deja precipitar. Se obtienen por filtrado alrededor de 4 gr. de polvo amarillento que se presta a la fabricación de objetos moldeados por presión.

E J E M P L O 10

20. Se disuelven 3 gr. de di(p-isocianato fenil) éter y 2'595 gr. de dianhídrido piromélico en 45 c.c. de N,N-dimetilacetamida y se calienta a 70°C. durante dos a tres minutos para obtener una solución homogénea. Se vierte esta solución en un recipiente de vidrio Pyrex, de fondo plano de 22'5 x 17'5 cm., que se coloca en un horno calentado a 67°C. en el cual se hace a continuación un vacío del orden de 100 a 120 mm. de Hg. Después de 14 horas, se retira del fondo del recipiente la película formada y se lleva la temperatura a 80°C. manteniendo el

328647

- 13 -



mismo vacío. Después de 10 horas, se lleva la temperatura a 100°C. y se la mantiene durante 4 horas, después se sube progresivamente a 140°C. en la que se mantiene durante 4 horas. Se vuelve a llevar la presión en el horno hasta la presión normal y se calienta progresivamente, durante 3 horas, hasta 250°C., y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. Se sube a continuación a 300°C. y se mantiene esta temperatura durante 3 horas. Se obtiene una película parda, transparente, insoluble en los disolventes orgánicos, flexible y plegable que tiene un espesor de alrededor de 0'1 mm. Llega a ser a 500°C. pardo fundido, siendo su viscosidad inherente ( $H_2SO_4$ ) 0'57.

Las medidas dinamométricas efectuadas sobre varias muestras de la película obtenida han dado de media los resultados siguientes:

	a 22°C.	a 205°C.
Resistencia a la tracción $kg/mm^2$	15	5
Alargamiento en %	11	14
Módulo $Kg/mm^2$	400	120
Propiedades dieléctricas (EH=0)	a 22°C.	a 140°C.
Resistividad transversal	$10^{16}$ ohms/cm.	$6 \cdot 10^{15}$ ohms/cm.
Constante dieléctrica a 500 c/s	3'0	3'1
Constante dieléctrica a $10^6$ c/s	2'9	2'9
Tangente del ángulo de pérdida a 500 c/s	$2'9 \cdot 10^{-3}$	$2'7 \cdot 10^{-3}$
Tangente del ángulo de pérdida a $10^6$ c/s	$5'1 \cdot 10^{-3}$	$3'7 \cdot 10^{-3}$

328647



- 14 -

E J E M P L O 11

5. Se vierte el polímero en solución obtenido según el ejemplo 8, habiendo previamente aumentado la concentración al 27% ( $\eta = 130$  Po) por evaporación del disolvente, sobre una placa de vidrio y se coloca esta placa en un horno a 60°C. en el cual se hace un vacío del orden de 20 mm. de Hg y que se calienta a continuación progresivamente durante 5 h a 140°C. A continuación se establece la presión normal en el horno y se calienta progresivamente, durante 3 h a 250°C y se mantiene esta temperatura durante 2 h. Se sube a continuación a 300°C y se mantiene esta temperatura durante 3 h.

10. Se obtiene una película parda que tiene las mismas características que la película obtenida según el ejemplo 10.

E J E M P L O 12

20. Se procede como en el ejemplo 10 pero con 1 g de di(p-isocianato fenil) metano y 0'875 gr. de dianhídrido piromélico disueltos en 15 c.c. de N,N-dimetilacetamida. Se obtiene una película parda, transparente, insoluble en los disolventes orgánicos, que llega a fundirse a 470°C y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4) = 0'25$ .

E J E M P L O 13

25. Se calienta una mezcla compuesta por 16'8 g de hexametilen-diisocianato, 18 g de dianhídrido piromélico y 3'8 g de ácido piromélico a 170°C durante dos h. Se obtiene un producto granulado amarillo-blanco que se tuesta a 380°C y funde descomponiéndose a 480°C. Una solución de 0'5% del producto en  $H_2SO_4$  da una viscosidad inherente de 0'40.

30.

328647

- 15 -



E J E M P L O 14

5. Se calienta una solución de 1'68 g de hexameten-diiisocianato, 1'1 g de dianhídrido piromélico y 1'2 g de ácido piromélico en 50 c.c. de N,N-dimetilacetamida, a 160°C durante 2 h. Se obtiene, por precipitación, un polvo blanco que tuesta a 380°C., funde descomponiéndose a 480°C y cuya  $\eta_{inh}^{(m-cresol)}=1'84$ .

E J E M P L O 15

10. Se calienta una solución de 2'50 g de dodecameten-diiisocianato, 2'05 g de dianhídrido piromélico y 0'11 g de ácido piromélico en 50 c.c. de N-metil-2-pirrolidona, a 160°C durante 9 h. Se obtiene, por precipitación, un polvo blanco que tiene un punto de reblandecimiento entre 345 y 350°C. y cuya  $\eta_{inh}^{(m-cresol)}=1'54$ .

15. La solución de este polímero en la N-metil-2 pirrolidona es hilable a través de una malla de 10 agujeros de 0'1 mm. de diámetro, en una columna con corriente de aire transversal, a 250°C. Este mismo producto es hilable en estado fundido con la concha de la varilla de vidrio.

20.

E J E M P L O 16

25. Se calienta una mezcla compuesta por 1 g de dodecameten-diiisocianato, 0'67 g de dianhídrido ciclopentadienil-tetracarboxílico y 0'16 g de ácido ciclopentadienil-tetracarboxílico, a 200°C durante 5 h. Se obtiene un producto sólido amarillo, que tiene un punto de reblandecimiento a 310°C, que se descompone a 320°C y cuya  $\eta_{inh}^{(H_2SO_4)}=0'35$ .

328647

- 16 -



E J E M P L O 17

5. Se calienta una solución de 1 g de dodecimetilen-diisocianato, 1'15 g de dianhídrido del ácido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,3',4' y 0'13 g de ácido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,3',4' en 5 c.c. de N-metil-2-pirrolidona, a 160°C durante 6 h. Se obtiene, por precipitación, un producto sólido amarillo que se descompone a 400°C y cuya  $\eta_{inh}(H_2SO_4)=0'40$ .

E J E M P L O 18

10. Se disuelven 3 g de di(p-isocianato fenil) éter, 2'07 g de dianhídrido piromélico y 0'54 g de ácido piromélico en 45 c.c. de N,N-dimetilacetamida y se calienta a 70°C durante 2 a 3 minutos para conseguir una solución homogénea. Se vierte esta solución en un recipiente de vidrio Pyrex, con fondo plano de 22'5 x 17'5 cm., que se le coloca dentro de un horno calentado a 67°C
15. en el cual se hace a continuación un vacío del orden de 100 a 120 mm. de Hg. Después de 14 h, se separa del fondo del recipiente la película formada y se eleva la temperatura a 80°C manteniendo el mismo vacío. Después de 10 h, se eleva la temperatura a 100°C y se la mantiene durante 4 h, después se sube progresivamente a 140°C la cual se mantiene durante 4 h. Se vuelve a llevar la presión dentro del horno a la presión normal y se calienta progresivamente, durante 3 h, hasta 250°C y se mantiene esta temperatura durante 2 h. Se sube a continuación a 300°C y se mantiene esta temperatura durante 3 h. Se obtiene una película parda, transparente, insoluble en los disolventes orgánicos, flexible y plegable, que tiene un espesor de alrededor de 0'1 mm. Llega a ser pardo fundido a 500°C,
- 20.
- 25.
- 30.

328647



siendo su viscosidad inherente ( $H_2SO_4$ ) de 0'48.

Las medidas dinamométricas efectuadas sobre varias muestras de la película obtenida han dado de media los resultados siguientes:

	a 22°C	a 205°C
Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	17	4'5
Alargamiento en %	12	15
Módulo Kg/mm <sup>2</sup>	380	110
Propiedades dieléctricas (EH=0):	a 22°C	a 140°C
Resistividad transversal	$9 \cdot 10^{15}$ ohms/cm	$4 \cdot 10^{15}$
Constante dieléctrica a 500 c/s	3'1	3'2
Constante dieléctrica a $10^6$ c/s	3	3
Tangente del ángulo de pérdida a 500 c/s	$3 \cdot 10^{-3}$	$2'8 \cdot 10^{-3}$
Tangente del ángulo de pérdida a $10^6$ c/s	$5'2 \cdot 10^{-3}$	$3'8 \cdot 10^{-3}$

E J E M P L O 19

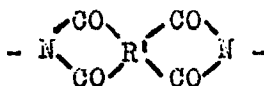
25. Se calienta una solución de 1 g de dodecametilen-diisocianato y 1 g de ácido piromélico en 10 c.c. de N-metil-2 pirrolidona, a 160°C durante 2 h. Se obtiene, por precipitación, un polvo blanco que tiene un punto de reblandecimiento de 310°C y cuya  $\eta_{inh}$  (m-cresol) = 0'84.
- 30.

328647 - 18 -



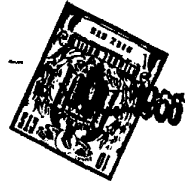
- Las poliimidas obtenidas anteriormente son lineales como son las del resto de los casos de poliimidas obtenidas por los procedimientos conocidos. Estas poliimidas, que presentan excelentes propiedades mecánicas y térmicas, no tienen una resistencia suficiente contra el ataque de ciertos productos químicos, tal como es exigido en ciertas aplicaciones. Así, estas poliimidas son solubles en ácido sulfúrico concentrado frío y no resisten el ataque de una solución acuosa de hidróxido de sodio o de otros hidróxidos cáusticos, así como a la de hidracina.
- 5.
- 10.

- La invención concierne igualmente a unos productos polímeros tridimensionales, que presentan una resistencia al ataque de los productos químicos anteriormente mencionados, muy superior a la de las poliimidas lineales, comprendiendo, unidas por encañamientos
- 15.

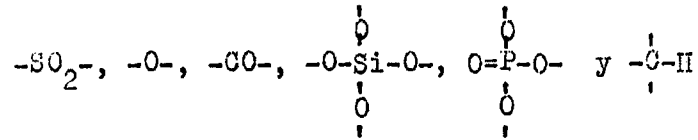


- radicales divalentes R y radicales n-valentes R", R y R' siendo tales como los definidos anteriormente, siendo n un número entero por lo menos igual a 3 y siendo R" un radical n-valente que comprende por lo menos n átomos de carbono y siendo un radical alifático sustituido o no, o un radical aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático sustituido o no, o un radical heterocíclico sustituido o no que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales unidos directamente o por lo menos uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxiálcoholeno, cicloalcoholeno, arileno,
- 20.
- 25.

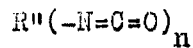
328647



- 19 -



5. La invención prevé una variante del procedimiento descrito más arriba, según la cual se pueden obtener las poliimidadas tridimensionales, caracterizado por el hecho de que se le añade a dicho disocianato y a dicho compuesto carbonilado, ya sea antes de la reacción, 10. o en el curso de ella una mezcla que comprende el mismo compuesto carbonilado y por lo menos un poliisocianato que responda a la fórmula general:



15. Las cantidades de los compuestos de esta mezcla adicional son tales que hay, en la mezcla reaccionante, media mol de compuesto carbonilado por cada grupo isocianato.

20. Las poliimidadas tridimensionales obtenidas resisten el ataque del ácido sulfúrico concentrado frío, y pueden incluso soportar algún tiempo el ataque de este ácido caliente. E igualmente en lo que concierne a los otros productos químicos mencionados anteriormente.

En lo que concierne a los poliisocianatos, se utilizarán preferentemente triisocianatos, principalmente el:

25. tri(p-isocianato-fenil)metano  
 triisocianato-2,4,4' difenil-éter  
 tri(p-isocianato-fenil)fosfato  
 triisocianato-2,4,6 metil-1 benceno  
 triisocianato-2,4,6 trimetil-1,3,5 benceno  
 30. triisocianato-1,3,7 naftaleno

328647



- 20 -

triisocianato-2,4,4' bifenilo  
triisocianato-2,4,4' metil-3 difenil-metano.

5. Se pueden igualmente utilizar otros poliisocianatos, tales como el tetraisocianato-2,2',5,5' dimetil-4,4' difenil-metano, poliisocianato-polifenileno-polimetileno, poliisocianato-polioxifenileno.

10. Como en el procedimiento para la fabricación de poliimidias lineales, la reacción puede ser efectuada en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico inerte, a una temperatura comprendida entre 50 y 350°C según los productos de partida utilizados.

15. En presencia de disolvente, según la temperatura de reacción, se obtendrán poliimidias tridimensionales ya sean de bajo peso molecular, o de peso molecular elevado. En el primer caso, se presentarán, como ocurre en el caso de las poliimidias lineales, en forma de una disolución en los disolventes orgánicos polares. Como anteriormente, las poliimidias tridimensionales de bajo peso molecular pueden ser transformadas en poliimidias tridimensionales de peso molecular elevado por simple calentamiento a una temperatura superior a 100°C.

20. Como, según esta variante del procedimiento, la mezcla de poliisocianato y de compuesto carbonilado puede ser añadida, ya sea antes o bien durante la reacción, es evidente que se puede tomar como producto de partida una poliimida lineal de pequeño peso molecular a la cual se añadirá esta mezcla.

30. El empleo del procedimiento según la variante descrita anteriormente puede ser hecho, por ejemplo, de la manera siguiente:

328647 - 21 -



E J E M P L O 20

5. Se disuelve una mezcla de 5 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 1 g de triisocianato-4,4',4'' trifenil-metano y de 5'225 g de dianhídrido piromélico en 80 c.c. de N,N-dimetilacetamida y se calienta a 60°C durante algunos minutos. Se vierte a continuación esta solución en un recipiente con fondo plano de 25'5 x 35 cm, que se le coloca en un horno calentado a 50°C. Después de 100 minutos se obtiene un polímero tridimensional de bajo peso molecular (alrededor de 5.000) en solución ( $\eta = 50 \text{ B}$ ) que se puede conservar y utilizar en lo sucesivo, por ejemplo como barniz.

E J E M P L O 21

15. Se vierte el polímero en solución obtenido según el ejemplo 20 en 400 c.c. de benceno. Se obtienen alrededor de 9 g de polvo amarillento que se presta a la fabricación de objetos modelados por presión.

E J E M P L O 22

20. Se disuelve una mezcla de 5 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 1 g de triisocianato-4,4',4'' trifenilmetano y de 5'225 g de dianhídrido piromélico en 80 c.c. de N,N-dimetilacetamida y se calienta a 60°C durante algunos minutos. Se vierte a continuación esta solución en un recipiente con fondo plano que se coloca en un horno en el cual se hace a continuación un vacío de 25. 100 mm de Hg. Se calienta gradualmente 1 h a 60°C, 20 h a 70°C y 2 h a 80°C. Se separa a continuación del fondo del recipiente la película formada y se eleva progresivamente durante 8 h, la temperatura a 140°C habiendo previamente repuesto el vacío a 50 mm de Hg. Se vuelve a poner 30.

328647



la presión en el horno hasta la presión normal y se continúa calentando, durante 6 h, elevando progresivamente la temperatura a 250°C. Por fin, se lleva la temperatura a 300°C y se la mantiene durante 3 h.

5. Se obtiene una película transparente, flexible, resistente a los plegados repetidos e insoluble en los disolventes orgánicos, que ennegrece a 490°C.

10. Las medidas dinamométricas efectuadas sobre varias muestras de la película obtenida según el ejemplo anterior, han dado de media los resultados siguientes:

	a 22°C	a 195°C
Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	12'1	6'7
Alargamiento en %	7'2	9'8
Módulo Kg/mm <sup>2</sup>	269'2	195'5

E J E M P L O 23

25. Se vierte el polímero en solución según el ejemplo 20 sobre una placa de vidrio y se coloca esta placa en un horno, en el cual se hace a continuación un vacío de 20 mm de Hg. Se calienta gradualmente 1 h a 60°C, 1 h a 70°C y 2 h a 80°C. Se lleva a continuación progresivamente, durante 5 h, la temperatura a 140°C. Se vuelve a elevar la presión en el horno hasta la presión
- 30.

328647



normal y se continúa calentando, durante 6 h, elevando progresivamente la temperatura hasta 250°C. Por fin se lleva la temperatura a 300°C y se la mantiene durante 3 h.

La película obtenida tiene las mismas propiedades que la obtenida según el ejemplo 22.

5.

E J E M P L O 24

Se disuelve una mezcla de 1'1 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 0'84 g de triisocianato 4,4',4'' trifenil-metano y de 2'57 g de dianhídrido piro-mélico en 45 c.c. de dimetilacetamida-N,N', y se procede a continuación como en los ejemplos 20 y 23.

10.

Se obtiene una película transparente que tiene una buena resistencia mecánica, insoluble en los disolventes, que ennegrece a 480°C. Las medidas dinamo-métricas han dado de media los resultados siguientes:

15.

	a 22°C	a 195°C
Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	10'4	7'9
Alargamiento en %	7'8	8'1
Módulo Kg/mm <sup>2</sup>	297'6	211'9

E J E M P L O 25

Se disuelve una mezcla de 1 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 0'1 g de triisocianato-4,4',

30.

328647

- 24 -



4" trifenil-metano y de 0'955 g de dianhídrido piromélico en 45 c.c. de N,N'-dimetil-acetamida y se procede a continuación como en el ejemplo 22.

5.

Se obtiene una película transparente, flexible, resistente a los plegados repetidos e insoluble en los disolventes orgánicos, y que ennegrece a 490°C.

Las medidas dinamométricas han dado de media los siguientes resultados:

	a 22°C	a 195°C
Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	11'1	5'5
Alargamiento en %	4'3	5'3
Módulo Kg/mm <sup>2</sup>	333'9	196'6

E J E M P L O 26

20.

Se disuelve una mezcla de 1 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 0'01 g de triisocianato-4,4', 4" trifenil-metano y de 0'87 g de dianhídrido piromélico en 15 c.c. de N,N'-dimetilacetamida y se procede a continuación como en el ejemplo 22.

25.

Se obtiene una película que presenta las características siguientes:

	a 22°C	a 200°C
Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	9'9	5'8
Alargamiento en %	6'1	7'3



328647

E J E M P L O 27

5. Se disuelve una mezcla de 1 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 0'04 g de triisocianato 4,4',4'' trifenil-metano y de 0'901 g de dianhídrido piromélico en 15 c.c. de N,N'-dimetilacetamida y se procede a continuación como en el ejemplo 22.

La película obtenida presenta unas características muy parecidas a la película del ejemplo 26.

E J E M P L O 28

10. Se disuelve una mezcla de 1 g de di(p-isocianato fenil) éter, de 0'1 g de triisocianato-2,4,4' difenil-éter y de 1'443 g de dianhídrido bencenona-tetra-carboxílico-3,4,3',4', en una mezcla de 5 c.c. de N,N'-dimetilacetamida y de 10 c.c. de acetona y se procede a continuación como en el ejemplo 22.
- 15.

Se obtiene una película transparente, flexible, insoluble en los disolventes orgánicos, que ennegrece a 460°C.

E J E M P L O 29

20. Se calienta una mezcla que comprende 10 g de dodecametilen-disocianato, 1 g de poliisocianato-polifenileno-polimetileno y 13'3 g de dianhídrido de bis(dicarboxi-3,4 fenil) éter a 160°C durante 2 h.

25. Se obtiene un producto granulado oscuro, insoluble en los disolventes orgánicos, que ennegrece a 400°C.

E J E M P L O 30

30. Se disuelve una mezcla de 1 g de di(p-isocianato fenil) éter, 0'1 g de triisocianato-4,4',4'' trifenil-metano y 0'955 g de dianhídrido piromélico en



328647

una mezcla de 3 c.c. de N-metil-2 pirrolidona y de 20 c. c. de acetona, y se calienta la solución obtenida a 60°C durante 45 minutos.

5. Se obtiene, por precipitación, un polvo blanco que se calienta progresivamente durante 6 h, a 200°C, y después 1 h a 300°C. Se obtiene un producto granulado pardo, insoluble en los disolventes, que se descompone a 490°C.

10. Se puede igualmente calentar el polvo en un molde, bajo presión de alrededor de 50 Kg/cm<sup>2</sup> para obtener un cuerpo moldeado.

La tabla dada a continuación muestra la diferencia entre la resistencia al ataque químico de las películas de poliimidas lineales y reticuladas.

PELICULA DE	RESISTENCIA AL ATAQUE DE			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrado) a 25°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrado) a 75°C	NaOH (40%) acuosa a 90°C	NH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 60°C
	Aspecto físico después de 16h.	Descomposición después	completa	Aspecto físico después de 20h.
Poliimida lineal conocida	disuelto	63 mm	19 mm	disuelto
Ejemplo 9	corroído	70 mm	120 mm	intacto, flexible
Ejemplo 22	intacto, flexible	180 mm	180 mm	intacto, flexible
Ejemplo 24	intacto, flexible	360 mm	180 mm	
Ejemplo 25	intacto, flexible	180 mm	120 mm	ligera corrosión
Ejemplo 26	intacto, flexible	106 mm	120 mm	
Ejemplo 27	intacto, flexible	130 mm	120 mm	

328647



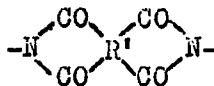
- 27 -

5. Es de resaltar que en el caso de las poliimidas de bajo peso molecular, tanto lineales como tridimensionales, los mejores resultados han sido obtenidos efectuando la reacción en un recipiente con fondo plano de gran superficie en el cual la mezcla reaccionante se encuentra en el fondo bajo forma de una concha delgada.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha 2 de Julio de 1.965 n° 9321 y 20 de Octubre de 1.965 n° 14485/65, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre:
20. "Procedimiento para la fabricación de poliimidas", caracterizándose por lo siguiente:

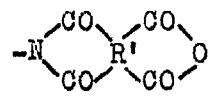
1ª.- Procedimiento para la preparación de poliimidas que contienen, unidos por encadenamientos





328647

radicales divalentes R, estando las valencias que quedan libres de los radicales saturadas por grupos -N=C=O y



10.

representando R un radical divalente que contenga por lo menos dos átomos de carbono y siendo un radical alifático sustituido o no, o un radical aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático sustituido o no, o un radical heterocíclico sustituido o no, conteniendo por lo menos uno de los átomos N, O y S, ó varios de estos radicales unidos directamente o por lo menos uno de los

15.

radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,  $\begin{array}{c} \text{P} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{Y}' \end{array}$ , -NY-CO-X-CO-NY-, -CO-NY-X-NY-CO-, -CO-O-X-O-CO-, -O-CO-X-CO-O y -CO-NY-NY-CO

20.

donde X es un radical divalente, alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, siendo Y e Y' radicales alcoholos, arilos o cicloalcoholos, representando R' un radical tetravalente que contenga por lo menos dos átomos de carbono y siendo un radical alifático sustituido o no, o un radical aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático sustituido o no, o un radical heterocíclico sustituido o no, que contenga por lo menos uno

25.

de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales unidos directamente o por lo menos uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno,

328647

- 29 -



- arileno,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Y}}{\text{P}}}-$ ,  $-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}'}{\text{C}}}-$ ,  $-\text{NY}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{NY}-$ ,  
 $-\text{CO}-\text{NY}-\text{X}-\text{NY}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{O}-$  y  $-\text{CO}-\text{NY}-$   
 $\text{NY}-\text{CO}-$ , teniendo X, Y e Y' el mismo significado que el  
 anteriormente descrito, caracterizado porque se le hace  
 reaccionar en la relación molar 1:1, por lo menos a un  
 diisocianato que responde a la fórmula general:
- $$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$$
- con por lo menos un compuesto carbonilado capaz de pro-  
 porcionar dos diimidias internas, que contienen dos pares  
 de grupos carbonilos, siendo cada uno de los cuales está  
 unido por una parte a un átomo de carbono de un mismo  
 radical tetravalente, y por otra parte, a un átomo de  
 oxígeno, los grupos carbonilos pertenecen a un mismo par  
 estando separados por tres átomos de carbono como máximo.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindi-  
 cación 1, caracterizado porque se le añade a dicho dii-  
 socianato y a dicho compuesto carbonilo, ya sea antes  
 de la reacción, ya sea en el curso de ella, una mezcla  
 que contiene el mismo compuesto carbonilado y por lo me-  
 nos un poliisocianato que responde a la fórmula general:  
 $\text{R}''(-\text{N}=\text{C}=\text{O})_n$  en la que R'' representa un radical n-valen-  
 te que contiene por lo menos n átomos de carbono y sien-  
 do un radical alifático sustituido o no, o un radical  
 aromático sustituido o no, o un radical cicloalifático  
 sustituido o no, o un radical heterocíclico sustituido  
 o no que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y  
 S o varios de estos radicales unidos directamente o por  
 lo menos uno de los radicales siguientes: alcoholeno,

328647



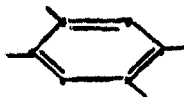
dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  
 $-CO-$ ,  $-O-\overset{\overset{O}{|}}{Si}-O-$ ,  $O=\overset{\overset{O}{|}}{P}-O-$ ; y  $\overset{\overset{O}{|}}{C}-H$  siendo n igual o superior

5. a 3.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se dispone la mezcla reaccionante de manera que forme una capa delgada y que se efectúe la reacción a una temperatura inferior a 80°C.

10.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R' es un radical de fórmula:



15.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular de las poliimidadas está comprendido entre 1.000 y 10.000 en solución en disolventes polares.

20.

6ª.- "Procedimiento para la fabricación de poliimidadas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 JUL 1936

25.

SOCIETE RHODIACETA  
J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
p. p. Firmado: F. Hernández